

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 298 163 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
02.04.2003 Patentblatt 2003/14

(51) Int Cl.⁷: **C08K 5/00**, C07F 7/18,
C08K 5/54

(21) Anmeldenummer: **02019344.7**

(22) Anmeldetag: **29.08.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

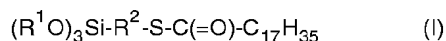
(30) Priorität: **26.09.2001 DE 10147520**
22.12.2001 DE 10163945

(71) Anmelder: **Degussa AG**
40474 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Luginsland, Hans-Detlef, Dr.**
50968 Köln (DE)
• **Krafczyk, Roland, Dr.**
79618 Rheinfelden (DE)
• **Forster, Frank, Dr.**
63825 Schöllkrippen (DE)

(54) **Geblockte Mercaptosilane, Verfahren zu deren Herstellung und die enthaltenden Kautschukmischungen**

(57) Geblockte Mercaptosilane, die der allgemeinen Formel I



entsprechen.

Sie werden hergestellt, in dem man das entsprechende Mercaptosilan $(R^1O)_3Si-R^2-SH$ mit Stearinsäurechlorid in Gegenwart einer Hilfsbase in einem geeig-

neten organischen Lösungsmittel umsetzt, zur Vervollständigung der Reaktion die Mischung zum Sieden erhitzt, vom entstandenen festen Rückstand abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert.

Die geblockten Mercaptosilane können in Kautschukmischungen verwendet werden.

EP 1 298 163 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft geblockte Mercaptosilane, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

[0002] Aus WO 99/09036 sind geblockte Mercaptosilane der Formel $[(\text{ROC}(=\text{O}))_p-(\text{G})_j]_k-\text{Y}-\text{Si}_l-\text{G}-(\text{SiX}_3)_s$ und $[(\text{X}_3\text{Si})_q-\text{G}]_a-[\text{Y}-[\text{S}-\text{G}-\text{SiX}_3]_b]_c$ bekannt.

[0003] Ferner ist aus US 6,127,468 ein Verfahren zur Herstellung von gefülltem Kautschuk bekannt, wobei Kautschuk, ein geblocktes Mercaptosilan und ein anorganischer Füllstoff gemischt wird, ein Deblockierungsagens der Formel $\text{R}_2\text{NC}(=\text{S})-\text{S}_n-\text{C}(=\text{S})\text{NR}_2$ zu der Mischung gegeben wird und die Mischung vulkanisiert wird.

[0004] Nachteile der bekannten geblockten Mercaptosilane sind die niedrige Verstärkungswirkung und schlechte Verarbeitbarkeit.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein geblocktes Mercaptosilan zu entwickeln, das preiswert hergestellt werden kann, einen hohen Spannungswert und Verstärkungsfaktor sowie gute Verarbeitbarkeit und dynamische Eigenschaften besitzt.

[0006] Gegenstand der Erfindung sind geblockte Mercaptosilane, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie der allgemeinen Formel I

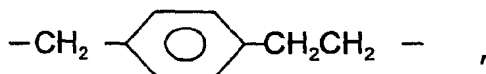


entsprechen, wobei

R^1 unabhängig voneinander, H oder (C_1-C_8) Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl,

R^2 ein linear oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter (C_1-C_8) zweibindiger Kohlenwasserstoff, vorzugsweise CH_2 , CH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}(\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$

oder



bedeutet und die Alkylgruppe $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ verzweigt oder linear ist.

[0007] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann R^1 Ethyl, R^2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und die Alkylgruppe $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ linear $(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ sein.

[0008] Beispiele für die erfindungsgemäßen geblockten Mercaptosilane gemäß Formel (I) können sein:

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SC}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ oder $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$.

[0009] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der geblockten Mercaptosilane der allgemeinen Formel I, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das entsprechende Mercaptosilan der Formel $(\text{R}^1\text{O})_3\text{Si}-\text{R}^2-\text{SH}$ mit Stearinsäurechlorid in Gegenwart einer Hilfsbase in einem geeigneten organischen Lösungsmittel umsetzt, zur Vervollständigung der Reaktion die Mischung zum Sieden erhitzt, vom entstandenen festen Rückstand abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert.

[0010] Beispiele für die Mercaptosilane der Formel $(\text{R}^1\text{O})_3\text{Si}-\text{R}^2-\text{SH}$ können sein:

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SH}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ oder $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$.

[0011] Als Hilfsbase kann man Triethylamin oder andere Amine verwenden.

[0012] Als organisches Lösungsmittel kann man Alkane verwenden.

[0013] Die erfindungsgemäßen geblockten Mercaptosilane eignen sich besonders gut für die Verwendung in Kautschukmischungen.

[0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Kautschukmischungen, enthaltend Kautschuk, Füllstoff, vorzugsweise gefällte Kieselsäure, und gegebenenfalls weitere Kautschukhilfsmittel, sowie mindestens ein erfindungsgemäßes geblocktes Mercaptosilan der Formel I in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 5-10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten oxidischen Füllstoffs, und gegebenenfalls ein Deblockierungsagens.

[0015] Die Zugabe der erfindungsgemäßen geblockten Mercaptosilane sowie die Zugabe der Füllstoffe kann bevorzugt bei Massetemperaturen von 100 bis 200 °C erfolgen, sie kann jedoch auch später bei tieferen Temperaturen (40 bis 100 °C), zum Beispiel zusammen mit weiteren Kautschukhilfsmitteln, erfolgen.

[0016] Das erfindungsgemäße geblockte Mercaptosilan kann sowohl in reiner Form als auch aufgezogen auf einen inerten organischen oder anorganischen Träger dem Mischprozeß zugegeben werden. Bevorzugte Trägermaterialien können Kieselsäuren, natürliche oder synthetische Silikate, Wachse, Thermoplaste, Aluminiumoxid oder Ruße sein.

[0017] Als Füllstoffe können für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eingesetzt werden:

- Ruße: Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß-, Furnace- oder Gasruß-Verfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 bis 200 m²/g. Die Ruße können gegebenenfalls auch Heteroatome wie zum Beispiel Si enthalten.
- hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt zum Beispiel durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammenpyrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 400 m²/g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 10 bis 400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zr- und Titanoxiden vorliegen.
- Synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikate wie Magnesiumsilikat oder - Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m²/g und Primärteilchendurchmessern von 10 bis 400 nm.
- Synthetische oder natürliche Aluminium-oxide und - hydroxide
- Natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäuren.
- Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglasskugeln.

[0018] Bevorzugt können Ruße mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m²/g oder hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt durch Fällung von Lösungen von Silikaten, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m²/g in Mengen von 5 bis 150 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Teile Kautschuk, eingesetzt werden.

[0019] Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführung des Verfahrens können 10 bis 150 Gew.-Teile helle Füllstoffe, gegebenenfalls zusammen mit 0 bis 100 Gew.-Teilen Ruß, sowie 0,1 bis 15 Gew.-Teile, bevorzugt 5 bis 10 Gew.-Teile, einer Verbindung der Formel (I), jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile des eingesetzten Füllstoffs, zur Herstellung der Mischungen eingesetzt werden.

[0020] Für die Herstellung erfindungsgemäßer Kautschukmischungen eignen sich neben Naturkautschuk auch Synthesekautschuke. Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei W.

[0021] Hofmann, Kautschuktechnologie, Genter Verlag, Stuttgart 1980, beschrieben. Sie umfassen unter anderem

- Polybutadien (BR),
- Polyisopren (IR),
- Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% (SBR),
- Isobutylen/Isopren-Copolymerisate (IIR),
- Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% (NBR),
- teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk (HNBR),
- Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate (EPDM),

sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung von Kfz-Reifen sind insbesondere anionisch polymerisierte L-SBR-Kautschuke (Lösungs-SBR) mit einer Glas temperatur oberhalb von -50 °C sowie deren Mischungen mit Dienkautschuken von Interesse.

[0022] Als Deblockierungsagenz können tertiäre Amine, Lewissäuren, Thiole oder Nukleophile, beispielsweise primäres, sekundäres oder C=N enthaltendes Amin, verwendet werden. Beispiele für Deblockierungsagenz können sein R₂NC(=S)-S_n-C(=S)NR₂, wobei n=1-4 und R ein C₁-C₄-Alkylgruppe ist, N,N'-Diphenylguanidin, N,N',N''-Triphenylguanidin, N,N'-Di-orthotolylguanidin, Ortho-biguanidin, Hexamethylentetramin, Cyclohexylethylamin, Dibutylamin, Thi-

uram und 4,4'-Diaminodiphenylmethan.

[0023] Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können weitere Kautschukhilfsprodukte enthalten, wie Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide sowie Aktivatoren, wie Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol, die der Kautschukindustrie bekannt sind.

[0024] Die Kautschukhilfsmittel können in üblichen Mengen, die sich unter anderem nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt werden. Übliche Mengen sind zum Beispiel Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk. Das geblockte Mercaptosilan kann alleine als Vernetzer dienen. In der Regel empfiehlt sich die Zugabe von weiteren Vernetzern. Als weitere bekannte Vernetzer können Schwefel oder Peroxide eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können darüber hinaus Vulkanisationsbeschleuniger enthalten. Beispiele für geeignete Vulkanisationsbeschleuniger sind Mercaptobenzthiazole, Sulfenamide, Guanidine, Thiurame, Dithiocarbamate, Thioharnstoffe und Thiocarbonate. Die Vulkanisationsbeschleuniger und Schwefel oder Peroxide werden in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk, eingesetzt.

[0025] Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen kann bei Temperaturen von 100 bis 200 °C, bevorzugt 130 bis 180 °C, gegebenenfalls unter Druck von 10 bis 200 bar erfolgen.

[0026] Der Kautschuk oder die Mischung von Kautschuken, der Füllstoff, gegebenenfalls Kautschukhilfsmitteln, das erfindungsgemäße geblockte Mercaptosilan und gegebenenfalls das Deblockierungsagenz kann in Mischaggregaten, wie Walzen, Innenmischern und Mischextrudern, gemischt werden. Die erfindungsgemäßen Kautschukvulkanisate eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, zum Beispiel für die Herstellung von Luftreifen, Reifenlaufflächen, Kabelmänteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Reifen, Schuhsohlen, Dichtungsringen und Dämpfungselementen.

[0027] Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen geblockten Mercaptosilane in Kautschukmischungen zeigen sich gegenüber den Mischungen nach dem Stand der Technik Vorteile in der erhöhten Verstärkungswirkung, niedrigeren Mischungsviskosität und besseren Verarbeitbarkeit.

Beispiele 1-4 Herstellung der geblockten Mercaptosilane

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Darstellung von $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_8\text{H}_{17}$

[0028] Zu einer Lösung aus 118,39 g 3-Mercaptopropyltriethoxysilan in 820 ml Petrolether (Siedebereich 50-70 °C) werden nach Zugabe von 57,78 g Triethylamin bei 5 °C 87,73 g Pelargonsäurechlorid getropft. Nach 90 min. Erhitzen am Rückfluss wird die erkaltete Suspension filtriert, der Filterkuchen zweimal mit Petrolether nachgewaschen und die erhaltenen Filtrate vereinigt und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 187,74 g flüssiges Produkt, dessen Identität mittels ¹H-NMR Spektroskopie bestätigt wird.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Darstellung von $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$

[0029] Zu einer Lösung aus 98,66 g 3-Mercaptopropyltriethoxysilan in 1300 ml Petrolether (Siedebereich 50-70 °C) werden nach Zugabe von 48,15 g Triethylamin bei 8 °C 113,75 g Palmitinsäurechlorid getropft. Nach 60 min. Erhitzen am Rückfluss wird die erkaltete Suspension filtriert, der Filterkuchen zweimal mit Petrolether nachgewaschen und die erhaltenen Filtrate vereinigt und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 183,30 g flüssiges Produkt, dessen Identität mittels ¹H-NMR Spektroskopie bestätigt wird.

Beispiel 3

Darstellung von $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$

[0030] Zu einer Lösung aus 98,66 g 3-Mercaptopropyltriethoxysilan in 1300 ml Petrolether (Siedebereich 50-70 °C) werden nach Zugabe von 48,15 g Triethylamin bei 5 °C 125,35 g Stearinsäurechlorid mittels beheizbarem Tropftrichter getropft. Nach 90 min. Erhitzen am Rückfluss wird die erkaltete Suspension filtriert, der Filterkuchen zweimal mit Petrolether nachgewaschen und die erhaltenen Filtrate vereinigt und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 186,71 g flüssiges Produkt, dessen Identität mittels ¹H-NMR Spektroskopie bestätigt wird.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Darstellung von $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{21}\text{H}_{43}$

[0031] Zu einer Lösung aus 98,66 g 3-Mercaptopropyltriethoxysilan in 1300 ml Petrolether (Siedebereich 50-70 °C) werden nach Zugabe von 48,15 g Triethylamin bei 5 °C 148,57 g Behensäurechlorid mittels Feststoffdosierer gegeben. Nach 90 min. Erhitzen am Rückfluss wird die erkaltete Suspension filtriert, der Filterkuchen zweimal mit Petrolether nachgewaschen und die erhaltenen Filtrate vereinigt und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 213,55 g niedrigschmelzendes Produkt, dessen Identität mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestätigt wird.

Beispiele 5-9: Gummitechnische Prüfung

[0032] Die für die Kautschukmischungen verwendete allgemeine Rezeptur ist in folgender Tabelle 1 angegeben. Dabei bedeutet die Einheit phr Gewichtsanteile, bezogen auf 100 Teile des eingesetzten Rohkautschuks.

[0033] Die Silane werden in den Beispielen 5-9 äquimolar dosiert.

Tabelle 1

Substanz	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
1. Stufe	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]
Buna VSL 4515-0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0
Buna CB 24	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Ultrasil 7000 GR	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
Si 69	7,0	-	-	-	-
Silan Beispiel 1	-	9,95	-	-	-
Silan Beispiel 2	-	-	12,53	-	-
Silan Beispiel 3	-	-	-	13,26	-
Silan Beispiel 4	-	-	-	-	14,74
ZnO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Stearinsäure	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Naftolen ZD	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5
Vulkanox 4020	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Protector G35P	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
3. Stufe					
Batch Stufe 2 DPG	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
CBS	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Schwefel	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2

[0034] Bei dem Polymer VSL 4515-0 handelt es sich um ein in Lösung polymerisiertes SBR-Copolymer der Bayer AG mit einem Styrolgehalt von 15 Gew.-% und einem Butadiengehalt von 85 Gew.-%. Von dem Butadien sind 45 % der Monomereinheiten 1,2 verknüpft.

[0035] Bei dem Polymer Buna CB 24 handelt es sich um ein cis 1,4 Polybutadien der Bayer AG mit cis 1,4-Gehalt von mindestens 96 % und einer Mooney-Viskosität zwischen 44 und 50.

[0036] Ultrasil 7000 GR ist eine Kieselsäure der Degussa AG mit einer BET-Oberfläche von 170 m²/g.

[0037] Si 69 ist Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan der Firma Degussa AG.

[0038] Als aromatisches Öl wird Naftolen ZD der Chemetall verwendet. Bei Vulkanox 4020 handelt es sich um PPD der Bayer AG. Protector G35P ist ein Ozonschutzwachs der HB-Fuller GmbH. Vulkacit D (DPG) und Vulkacit CZ (CBS) sind Handelsprodukte der Bayer AG.

[0039] Die Kautschukmischung wird dreistufig in einem Innenmischer entsprechend der Angaben in der Tabelle 2 hergestellt:

Tabelle 2

Stufe 1	
Einstellungen	
Mischaggregat	Werner & Pfleiderer GK 1.5E
Friktion	1:1
Drehzahl	70 min ⁻¹
Stempeldruck	5,5 bar
Leervolumen	1,58 L
Füllgrad	0,55
Durchflußtemperatur	70 °C
Mischvorgang	
0 bis 1 min	Polymer
1 bis 3 min	1/2 Kieselsäure, Ruß, ZnO, Stearinsäure, Silan, Öl
3 bis 4 min	1/2 Kieselsäure, Alterungsschutz
4 min	säubern
4 bis 5 min	mischen
5 min	säubern
5 bis 6 min	mischen und ausfahren
Lagerung	24 h bei Raumtemperatur

Stufe 2	
Einstellungen	
Mischaggregat	wie in Stufe 1 bis auf
Drehzahl	variabel
Füllgrad	0,51
Durchflußtemperatur	80 °C
Mischvorgang	
0 bis 2 min	Batch Stufe 1
2 bis 5 min	mischen bei 145° bis 155°C
5 min	ausfahren und auf Labormischwalzwerk Fell bilden (Durchmesser 200 mm, Länge 450 mm, Durchflußtemperatur 50 °C)
Batch-Temperatur	anschließend ein Fell ausziehen 100-110 °C

	Stufe 3
Einstellungen	
Mischaggregat	wie in Stufe 2 bis auf
Drehzahl	40 min ⁻¹
Füllgrad	0,49
Durchflußtemperatur	50 °C
Mischvorgang	
0 bis 2 min	Batch Stufe 2, Schwefel,
2 min	Beschleuniger
	ausfahren
	und auf Labormischwalzwerk
	homogenisieren (Durchmesser 200 mm,
	Länge 450 mm, Durchflußtemperatur 50
	°C)
	3*links, 3*rechts einschneiden,
	8*weit, 3*eng stürzen
	anschließend ein Fell ausziehen

[0040] Die Vulkanisationszeit für die Prüfkörper beträgt 20 Minuten bei 165 °C.

[0041] Die gummithechnische Prüfung erfolgt gemäß den in Tabelle 3 angegebenen Prüfmethoden.

Tabelle 3

Physikalische Testung	Norm/ Bedingungen
ML 1+4, 100 °C	DIN 53523/3, ISO 667
Vulkameterprüfung, 165 °C	DIN 53529/3, ISO 6502
Zugversuch am Ring, 23 °C Zugfestigkeit Spannungswerte Bruchdehnung	DIN 53504, ISO 37
Shore-A-Härte, 23 °C	DIN 53 505
Ball-Rebound, 0 und 60 °C	ASTM D 5308
Viskoelastische Eigenschaften, 0 und 60 °C, 16 Hz, 50 N Vorkraft und 25 N Amplitudenkraft Komplexer Modul E*, Verlustfaktor tan δ	DIN 53 513, ISO 2856
Goodrich-Flexometer, 25 min bei 23 °C und 0.175 inch Hub	DIN 53 533, ASTM D 623 A
DIN-Abrieb, 10 N Kraft	DIN 53 516
Druckverformungsrest DVR, 22 h bei 70 °C	DIN 53 517, ISO 815
Dispersion	ISO/DIS 11345

[0042] Die folgenden gummithechnischen Daten für Rohmischung und Vulkanisat werden ermittelt (Tabelle 4):

Tabelle 4

Rohmischungsergebnisse						
Merkmal:	Einheit	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
Hitec 165°C						
Dmax-Dmin	[dNm]	6,6	6,9	6,2	5,9	5,5
t 10%	[min]	5,5	5,3	5,4	5,2	6,4
t 90%	[min]	10,8	8,3	8,3	8,9	10,0
ML 1+4 100°C 3.Stufe	[ME]	53	35	32	33	32
Vulkanisatergebnisse						
Merkmal:	Einheit	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
Zugversuch am Ring						
Zugfestigkeit	[MPa]	14,7	13,8	13,6	13,9	13,7
Spannungswert 100%	[MPa]	1,9	1,9	1,7	1,7	1,5
Spannungswert 300%	[MPa]	10,1	9,5	7,7	8,1	6,6
Bruchdehnung	[%]	380	390	440	430	500
Spannungswert 300%/100%	[-]	5,3	5,0	4,5	4,8	4,4
Shore-A-Härte (23 °C)	[SH]	64	60	58	58	57
Ball Rebound 60°C	[%]	60,1	58,9	61,1	60,3	60,4
DIN-Abrieb	[mm ³]	62	76	93	89	103
Goodrich-Flexometer, 0,175inch, 25Min., 23°C						
Kontakttemperatur	[°C]	48	44	43	44	44
Einstichttemperatur	[°C]	95	84	82	85	84
Permanent Set	[%]	2,9	2,0	1,4	1,5	1,4
MTS, 16Hz, 50N +/- 25N						
E*, 0°C	[MPa]	15,1	12,4	12,6	10,3	15,7
E*, 60°C	[MPa]	7,5	7,7	7,2	6,7	6,9
Verlustfaktor tanδ, 0°C	[-]	0,329	0,278	0,278	0,270	0,320
Verlustfaktor tanδ, 60°C	[-]	0,148	0,123	0,127	0,129	0,134
Dispersion Phillips	[-]	8	8	8	9	7

[0043] Wie die Tabelle 4 zeigt, ergibt das erfindungsgemäße Silan in Beispiel 8 bei äquimolarer Dosierung den niedrigsten E*(0°C)-Wert, was auf verbesserte Wintereigenschaften in Reifenlaufflächen schließen läßt. Des weiteren hat die Mischung 8 den besten Dispersionswert und zeichnet sich gegenüber den Mischungen 7 und 9 durch einen hohen Modulwert aus.

Beispiele 10-14: Gummitechnische Prüfung

[0044] Die für die Kautschukmischungen verwendete allgemeine Rezeptur ist in folgender Tabelle 5 angegeben. Dabei bedeutet die Einheit phr Gewichtsanteile, bezogen auf 100 Teile des eingesetzten Rohkautschuks.

Tabelle 5

Substanz	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
1. Stufe	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]
Buna VSL 4515-0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0
Buna CB 24	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Ultrasil 7000 GR	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
Si 69	7,0	-	-	-	-

EP 1 298 163 A1

Tabelle 5 (fortgesetzt)

Substanz	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
1. Stufe	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]
Silan Beispiel 1	-	7,0	-	-	-
Silan Beispiel 2	-	-	7,0	-	-
Silan Beispiel 3	-	-	-	7,0	-
Silan Beispiel 4	-	-	-	-	7,0
ZnO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Stearinsäure	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Naftolen ZD	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5
Vulkanox 4020	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Protector G35P	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
3. Stufe					
Batch Stufe 2 DPG	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
CBS	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Schwefel	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2

[0045] Die Silane werden in den Beispielen 10-14 gewichtsgleich dosiert.

[0046] Die Kautschukmischung wird dreistufig in einem Innenmischer entsprechend der Angaben in der Tabelle 2 hergestellt und 20 min bei 165°C vulkanisiert.

[0047] Die gummithechnische Prüfung erfolgt gemäß den in Tabelle 3 angegebenen Prüfmethoden.

[0048] Die folgenden gummithechnischen Daten für Rohmischung und Vulkanisat werden ermittelt (Tabelle 6):

Tabelle 6

Rohmischungsergebnisse						
Merkmal:	Einheit	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
Hitec 165°C						
Dmax-Dmin	[dNm]	6,6	6,6	6,5	6,4	6,3
t 10%	[min]	5,5	5,7	5,6	5,2	5,5
t 90%	[min]	10,8	11,9	17,8	17,5	18,4
ML 1+4 100°C 3.Stufe	[ME]	53	39	39	40	38
Vulkanisatergebnisse						
Merkmal:	Einheit	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
Zugversuch am Ring						
Zugfestigkeit	[MPa]	14,7	13,4	14,4	14,2	13,8
Spannungswert 100%	[MPa]	1,9	1,9	2,2	2,1	2,1
Spannungswert 300%	[MPa]	10,1	9,6	11,1	11,2	10,2
Bruchdehnung	[%]	380	370	350	350	370
Spannungswert 300%/100%	[-]	5,3	5,1	5,0	5,3	4,9
Shore-A-Härte (23 °C)	[SH]	64	60	61	61	62
Ball Rebound 60°C	[%]	60,1	60,5	62,0	62,6	60,5
DIN-Abrieb	[mm ³]	62	71	55	57	63
Goodrich-Flexometer, 0,175inch,25Min.,23°C						
Kontakttemperatur	[°C]	48	45	47	45	46
Einstichttemperatur	[°C]	95	85	90	87	89
Permanent Set	[%]	2,9	1,8	1,5	1,4	1,6
MTS, 16Hz, 50N +/- 25N						

Tabelle 6 (fortgesetzt)

Rohmischungsergebnisse						
Merkmal:	Einheit	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
E*, 0°C	[MPa]	15,1	12,4	13,1	15,7	12,5
E*, 60°C	[MPa]	7,5	7,5	7,9	8,4	7,6
Verlustfaktor tanδ, 0°C	[-]	0,329	0,271	0,271	0,308	0,274
Verlustfaktor tanδ, 60°C	[-]	0,148	0,123	0,119	0,124	0,119
Dispersion Phillips	[-]	8	8	8	8	7

[0049] Wie die Tabelle 6 zeigt, ergibt das erfindungsgemäße Silan in Beispiel 13 bei gewichtsgleicher Dosierung die kürzeste t 10%-Zeit, den größten Spannungswert 300% und den höchsten Ball Rebound 60°C-Wert, der auf einen verbesserten Rollwiderstand in Reifenaufläufen schließen läßt. Des weiteren ist der Verstärkungsfaktor 300%/100% des erfindungsgemäßen Beispiels 13 höher als die der kürzeren beziehungsweise längeren Alkylkette enthaltenden Silane (Beispiel 11, 12 und 14) und ist gleich der Si 69 Referenz. Der Verlustfaktor tanδ 0°C zeigt bei der Alkylkettenlängenvariation für das erfindungsgemäße Beispiel 13 den größten Wert, was auf ein verbessertes Naßrutschen der Reifen schließen läßt.

Patentansprüche

1. Geblockte Mercaptosilane, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie der allgemeinen Formel I



entsprechen, wobei

R¹ unabhängig voneinander, H oder (C₁-C₈) Alkyl,

R² ein linear oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter (C₁-C₈) zweibindiger Kohlenwasserstoff, bedeutet und die Alkylgruppe C₁₇H₃₅ verzweigt oder linear ist.

2. Geblockte Mercaptosilane gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** R¹ Ethyl, R² CH₂CH₂CH₂ und die Alkylgruppe C₁₇H₃₅ linear ist.

3. Verfahren zur Herstellung der geblockten Mercaptosilane der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man das entsprechende Mercaptosilan der Formel (R¹O)₃Si-R²-SH mit Stearinsäurechlorid in Gegenwart einer Hilfsbase in einem geeigneten organischen Lösungsmittel umsetzt, zur Vervollständigung der Reaktion die Mischung zum Sieden erhitzt, vom entstandenen festen Rückstand abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert.

4. Kautschukmischungen, enthaltend Kautschuk, Füllstoff und gegebenenfalls weitere Kautschukhilfsmittel, sowie mindestens ein geblocktes Mercaptosilan gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten oxidischen Füllstoffes, und gegebenenfalls ein Deblockierungsmittel.

5. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** man den Kautschuk oder die Mischung von Kautschuken, den Füllstoff, das geblockte Mercaptosilan gemäß der Formel I und gegebenenfalls ein Deblockierungsmittel in einem Mischaggregat mischt.

6. Verwendung von geblockten Mercaptosilanen gemäß Anspruch 1 in Luftreifen, Reifenaufläufen, Kabelmänteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Reifen, Schuhsohlen, Dichtungsringen und Dämpfungselementen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 9344

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
P, X	WO 02 48256 A (CROMPTON CORP) 20. Juni 2002 (2002-06-20) * Ansprüche 1, 8 *	1-6	C08K5/00 C07F7/18 C08K5/54
D, X	WO 99 09036 A (OSI SPECIALTIES INC) 25. Februar 1999 (1999-02-25) * Anspruch 1 *	1-6	
X	ITO ET AL: "epoxy resin potting compositions for semiconductor devices" CHEMICAL ABSTRACTS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COLUMBUS, US, Bd. 10, Nr. 111, 4. September 1989 (1989-09-04), XP002084435 ISSN: 0009-2258 * Zusammenfassung * & JP 63 248821 A (SHIN-ETSU CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD.) 17. Oktober 1988 (1988-10-17)	1, 3	
A	DE 38 13 678 A (BRIDGESTONE CORP) 10. November 1988 (1988-11-10) * Anspruch 1; Tabelle 2, Verbindung d *	1-6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C08K C07F
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 8. Oktober 2002	Prüfer Elliott, A
<p>KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPF FORM 1503 03 02 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 01 9344

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-10-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0248256	A	20-06-2002	US	2002115767 A1	22-08-2002
			WO	0248256 A2	20-06-2002
WO 9909036	A	25-02-1999	AU	8917998 A	08-03-1999
			BR	9806096 A	24-08-1999
			EP	0958298 A1	24-11-1999
			JP	2001505225 T	17-04-2001
			WO	9909036 A1	25-02-1999
			US	6204339 B1	20-03-2001
			US	6127468 A	03-10-2000
			US	2002099118 A1	25-07-2002
			US	2002055646 A1	09-05-2002
			US	2002055568 A1	09-05-2002
DE 3813678	A	10-11-1988	JP	1020246 A	24-01-1989
			JP	1886208 C	22-11-1994
			JP	6008366 B	02-02-1994
			DE	3813678 A1	10-11-1988
			US	4820751 A	11-04-1989

EPO FORM P4481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr 12/82